

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-262968**

(43)Date of publication of application : **28.09.1999**

(51)Int.Cl.

B32B 9/00  
B32B 15/04  
G02F 1/1343  
H01B 5/14

(21)Application number : **10-068990**

(71)Applicant : **ASAHI GLASS CO LTD**

(22)Date of filing : **18.03.1998**

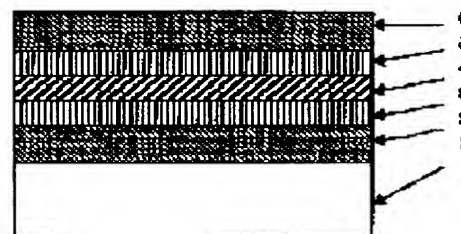
(72)Inventor : **MIYAZAKI MASAMI  
SATO KAZUO  
TAKAGI SATORU  
AOSHIMA ARINORI**

## (54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a transparent conductive film having low resistance and excellent in humidity resistance and chemical resistance.

**SOLUTION:** In a transparent conductive film wherein an oxide film 2, a metal film 4 and an oxide film 6 are laminated on a substrate 1 in this order so as to form  $(2n+1)$  layers ( $n \geq 1$ ), oxide films 3, 5 containing Ni and Zn are provided to at least the interface on the side remote from the substrate among at least two upper and lower interfaces of the metal film as a part or all of the oxide films 2, 6 forming the transparent conductive film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-262968

(43)公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号

B 3 2 B 9/00  
15/04  
G 0 2 F 1/1343  
H 0 1 B 5/14

F I

B 3 2 B 9/00 A  
15/04 Z  
G 0 2 F 1/1343  
H 0 1 B 5/14 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-68990

(22)出願日 平成10年(1998) 3月18日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 宮崎 正美

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 佐藤 一夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 高木 悟

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

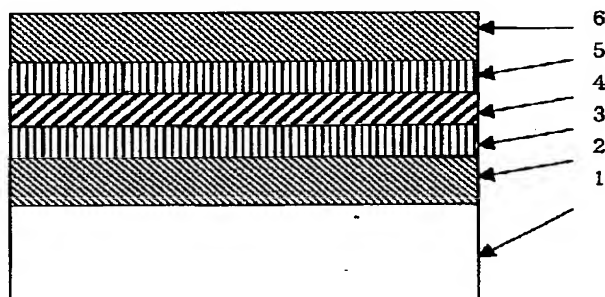
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電膜

(57)【要約】

【課題】低抵抗を有し、耐湿性および耐薬品性にも優れた透明導電膜の提供。

【解決手段】基体1上に、酸化物膜2、金属膜4、酸化物膜6とがこの順に $(2n+1)$ 層 $(n \geq 1)$ で積層された透明導電膜において、金属膜の上下の2つの界面のうち少なくとも基体から遠い側の界面には、NiとZnとを含有する酸化物膜3、5が透明導電膜を形成する酸化物膜2、6の一部または全部として設けられてなる透明導電膜。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】基体上に、酸化物膜、金属膜、酸化物膜とがこの順に  $(2n+1)$  層 ( $n \geq 1$ ) で積層された透明導電膜において、金属膜の上下の 2 つの界面のうち少なくとも基体から遠い側の界面には、Ni と Zn とを含有する酸化物膜が透明導電膜を形成する酸化物膜の一部または全部として設けられてなる透明導電膜。

【請求項 2】Ni と Zn とを含有する酸化物膜が、Ni と Zn の総和に対して Ni を 5～80 原子%含む請求項 1 記載の透明導電膜。

【請求項 3】Ni と Zn とを含有する酸化物膜が、Ga を含有する請求項 1 または 2 記載の透明導電膜。

【請求項 4】金属膜が、Ag を主成分とする膜である請求項 1、2 または 3 記載の透明導電膜。

【請求項 5】Ag を主成分とする膜が、Pd、Au、Pt、Co および Cu からなる群から選ばれる 1 種以上の金属を含む合金膜である請求項 4 記載の透明導電膜。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は透明導電膜に関する。

**【0002】**

【従来の技術】Ag 層を透明酸化物層で挟んだ多層構成の Ag 系透明導電膜は、現在広く使われている ITO 膜よりも容易に低抵抗が得られるため、液晶ディスプレイ (LCD) 等の表示用透明電極として期待されている。Ag 系透明導電膜としては、1) Ag 層を  $\text{In}_2\text{O}_3$  層で挟んだ  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{In}_2\text{O}_3$ 、2) ITO 層で挟んだ  $\text{ITO}/\text{Ag}/\text{ITO}$ 、3) Ga 添加 ZnO (GZO) 層で挟んだ  $\text{GZO}/\text{Ag}/\text{GZO}$  などが知られている。 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{In}_2\text{O}_3$  や  $\text{ITO}/\text{Ag}/\text{ITO}$  は、耐薬品性に優れてはいるものの、室内放置により白色欠点が生じるほど耐湿性が不十分である。一方、 $\text{GZO}/\text{Ag}/\text{GZO}$  は、耐湿性は良好であるが耐薬品性が不十分であるという欠点がある。このため、いずれの構成の膜も LCD 用としては実用化されていない。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、LCD などにも使用できる低い抵抗を有し、耐湿性および耐薬品性にも優れた透明導電膜の提供を目的とする。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に、酸化物膜、金属膜、酸化物膜とがこの順に  $(2n+1)$  層 ( $n \geq 1$ ) で積層された透明導電膜において、金属膜と酸化物膜とで形成される 2 つの界面のうち少なくとも基体から遠い側の界面には、Ni と Zn とを含有する酸化物膜 (以下、NZ 酸化物膜という) が酸化物膜の一部または全部として設けられてなる透明導電膜を提供する。NZ 酸化物膜は、Ni と Zn との複合酸化物膜、あるいは

Ni と Zn との複合酸化物膜を主成分とする膜である。より良好な耐湿性、耐薬品性が得られることから、NZ 酸化物膜は、金属膜と酸化物膜とで形成される 2 つの界面の両側に設けられることが好ましい。

【0005】図 1 に本発明に係る金属膜を 1 層用いた透明導電膜の代表例の断面図を、図 2 に本発明に係る金属膜を 2 層用いた透明導電膜の代表例の断面図を示す。1 は基体、3、5、7、9 は NZ 酸化物膜、2、6、10 は酸化物膜、4、8 は金属膜である。

【0006】本発明における基体 1 としては、ガラス板、樹脂製フィルム、樹脂製板などが使用できる。また、ガラス板などの上にカラー画素となるカラーフィルタ層を形成し、該カラーフィルタ層上に、カラーフィルタを保護、平滑化するための透明樹脂層を形成し、さらに該透明樹脂層上にシリカ、 $\text{SiN}_x$  などの無機中間膜層 (透明導電膜との密着改善層) を順次積層したものを基体として用いてもよい。

【0007】NZ 酸化物膜 3、5、7、9 は、Ni と Zn の総和に対して Ni を 5～80 原子%含むことが好ましい。5 原子%未満では、耐薬品性が不十分であるし、80 原子%超では、金属膜 (特に、後述する Ag を主成分とする膜) との密着性が不十分となるため湿気の影響で剥離が生じやすくなる。

【0008】また、導電性を高めるために、NZ 酸化物膜 3、5、7、9 は、Ga を含有することが好ましい。特に、Ga を Ni、Zn、Ga の総和に対して 2～15 原子%含むことが好ましい。

【0009】酸化物膜 2、6、10 は、耐薬品性に優れた膜であることが好ましい。例えば、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、NZ 酸化物等の材料が使用できる。それぞれの酸化物膜は 2 種以上の酸化物膜が積層され多層で構成されていてもよい。高導電率が必要とされる場合は、 $\text{In}_2\text{O}_3$  や ITO 等の導電性膜を用いることが好ましい。より具体的には、酸化物膜として、1) ITO 膜、2) NZ 酸化物膜/ITO 膜、3) NZ 酸化物膜、などを用いる。

【0010】酸化物膜 2、6、10 のそれぞれの膜厚は、光学特性の観点から、NZ 酸化物膜の膜厚との合計で 10～150 nm の膜厚であることが好ましい。10 nm 未満および 150 nm 超では可視光透過率が低下する。

【0011】NZ 酸化物膜 3、5、7、9 の膜厚は 1 nm 以上が好ましい。1 nm 未満では金属膜 (特に後述する Ag を主成分とする膜) との密着性が不十分となるため耐湿性が不良となる。

【0012】本発明の透明導電膜には、機械的、化学的耐久性を向上させる目的で、基体から最も遠い  $(2n+1)$  層目の酸化物膜のさらに外側に保護層などを設け得る。

【0013】本発明における酸化物膜の形成は、生産性

を考慮するとスパッタリング法で作製することが好ましい。酸化物膜の形成法には、酸化物焼結体ターゲットを用いて Ar 雰囲気中もしくは酸化性ガスを少量添加した Ar 雰囲気中でスパッタリングする方法と、金属ターゲットを用いて酸化性ガス・Ar ガス混合雰囲気中でスパッタリングする方法とがあるが、NZ 酸化物膜は前者の方法で作製することが好ましい。後者の方法では金属膜にダメージを与えるため比抵抗が上昇する。NZ 酸化物膜以外の酸化物膜は、どちらの方法で作製してもよい。ターゲット材料コスト、生産性、生産安定性等を考慮して決定される。なお、いずれの酸化物膜も、用いるターゲットが導電性を有しており、直流スパッタリングによる成膜が可能な場合は、生産性の観点から直流スパッタリングで成膜することが好ましい。

【0014】金属膜 4、8 は、低比抵抗、高可視光透過率が得られることから Ag を主成分とする膜であることが好ましい。Ag を主成分とする膜は、Ag のみからなる膜でもよいが、Ag の安定性が向上することから、Pd、Au、Pt、Co および Cu からなる群から選ばれる 1 種以上の金属を含む合金膜であることが好ましい。

【0015】Pd、Au、Pt、Co および Cu からなる群から選ばれる 1 種以上の金属は、Ag との含量に対して 0.1～10 原子%の割合で含まれることが好ましい。0.1 原子%未満では耐久性が不十分となり、10 原子%を超えると可視光透過率の低下および高比抵抗化をもたらす。

【0016】金属膜 4、8 の膜厚は、3～25 nm が好ましい。3 nm 未満ではシート抵抗が高くなり、25 nm を超えると可視光透過率が低下する。金属膜は、金属ターゲットを用いて Ar ガス雰囲気中でスパッタリングすることで形成される。金属ターゲットは十分な導電性を有しているため、直流スパッタリングによる成膜が可能である。比抵抗調整や機械的耐久性向上の目的で雰囲気中に N<sub>2</sub> などのガスを添加してもよい。

【0017】本発明の透明導電膜は成膜後、100～300℃の温度で加熱処理されてもよい。加熱処理により、低抵抗化、高可視光透過率化、耐久性向上が期待できる。

【0018】

【作用】Ag 系透明導電膜の耐湿劣化（白色斑点発生）は、湿気の影響で Ag 膜と酸化物膜の界面で剥離が生じ酸化物膜が破損することによる。Ag 膜との高い密着性を有する NZ 酸化物膜を Ag 膜と酸化物膜の界面に導入することにより、剥離を防止し、耐湿性を向上できる。また、NZ 酸化物膜自体が高い耐薬品性を有するため、NZ 酸化物膜を透明導電膜を構成する酸化物膜の一部または全部に用いることで、得られる透明導電膜の耐湿性と耐薬品性を向上させることができる。

【0019】

【実施例】ガラス基板上に、表 1 の例 1～8 に示す構成

の透明導電膜を直流スパッタリング法により形成した。表 1 の ( ) 内の数字は膜厚 (nm) である。左側が基板側である。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体ターゲットを用い、2 体積%酸素を含んだ Ar ガス 6mTorr の雰囲気中、2.2W/cm<sup>2</sup> の電力密度で直流スパッタリングすることにより成膜した。

【0020】ITO 膜は、Sn と In の総和に対して Sn を 10 原子%含む In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体ターゲットを用い、2 体積%酸素を含んだ Ar ガス 6mTorr の雰囲気中、2.2W/cm<sup>2</sup> の電力密度で直流スパッタリングすることにより成膜した。成膜後の ITO 膜の組成は、用いたターゲットの組成と同一であった。

【0021】Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した NZ 酸化物膜（以下 GNZ 膜と略す）は、Ni、Zn の総和に対して Ni を 15.7 原子%含む、かつ Ni、Ga、Zn の総和に対して Ga を 4.3 原子%含む ZnO 焼結体ターゲットを用い、Ar ガス 6mTorr の雰囲気中、2.2W/cm<sup>2</sup> の電力密度で直流スパッタリングすることにより成膜した。成膜後の GNZ 膜の組成は、用いたターゲットの組成と同一であった。

【0022】GZO 膜は、Ga を Ga と Zn の総和に対して 5.0 原子%含む ZnO 焼結体ターゲットを用い、Ar ガス 6mTorr の雰囲気中、2.2W/cm<sup>2</sup> の電力密度で直流スパッタリングすることにより成膜した。成膜後の GZO 膜の組成は、用いたターゲットの組成と同一であった。

【0023】AgPd 膜は、Pd 1 原子%含む Ag-Pd 合金ターゲットを用い、Ar ガス 2mTorr の雰囲気中、0.55W/cm<sup>2</sup> の電力密度で直流スパッタリングすることにより成膜した。成膜後の AgPd 膜の組成は、用いたターゲットの組成と同一であった。成膜後、すべての透明導電膜について、250℃の雰囲気中で 30 分間熱処理を行った。表 1 に各構成の透明導電膜のシート抵抗の測定結果、耐湿性および耐アルカリ性の評価結果を示す。シート抵抗は、四探針法により測定した。

【0024】耐湿性については、70℃、湿度 90% の雰囲気中に 1 週間放置するという耐湿試験を行った後、直径 0.5mm 以上の白色斑点が発生しなかったサンプルを○、直径 1mm 以上の白色斑点が発生したサンプルを×と判定した。

【0025】耐アルカリ性については、室温の 1 重量% NaOH 水溶液中に 20 分間浸けるという耐アルカリ試験を行った後、膜に変化が見られなかったサンプルを○、変色等の劣化が見られたものを×と判定した。

【0026】表 1 より、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜と AgPd 膜を積層させた構成（例 5、6）および ITO 膜と AgPd 膜を積層させた構成（例 7）では、良好な耐アルカリ性を示すが、耐湿性が不良であることがわかる。また、GZO 膜と AgPd 膜を積層させた構成（例 8）では、耐

湿性は良好であるが、耐アルカリ性が不良である。これに対して、本発明による  $\text{In}_2\text{O}_3$  膜と  $\text{AgPd}$  膜の間に薄い  $\text{GNZ}$  膜を導入した構成の膜（例 1、2）、 $\text{ITO}$  膜と  $\text{AgPd}$  膜間に薄い  $\text{GNZ}$  膜を導入した構成の膜（例 3）および  $\text{GNZ}$  膜と  $\text{AgPd}$  膜を積層させた膜

（例 4）では、耐湿性、耐アルカリ性ともに良好である。

【0027】

【表 1】

例	膜構成	シート抵抗 ( $\Omega/\square$ )	耐湿性	耐アルカリ性
1	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{GNZ}/\text{AgPd}/\text{GNZ}/\text{In}_2\text{O}_3$ (38) (2) (18) (2) (38)	3.0	○	○
2	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{GNZ}/\text{AgPd}/\text{GNZ}/\text{In}_2\text{O}_3/$ (38) (2) (15) (2) (86) $\text{GNZ}/\text{AgPd}/\text{GNZ}/\text{In}_2\text{O}_3$ (2) (15) (2) (38)	1.9	○	○
3	$\text{ITO}/\text{GNZ}/\text{AgPd}/\text{GNZ}/\text{ITO}/\text{GNZ}/$ (38) (2) (15) (2) (86) (2) $\text{AgPd}/\text{GNZ}/\text{ITO}$ (15) (2) (38)	1.9	○	○
4	$\text{GNZ}/\text{AgPd}/\text{GNZ}/\text{AgPd}/\text{GNZ}$ (40) (15) (90) (15) (40)	1.9	○	○
5	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{AgPd}/\text{In}_2\text{O}_3$ (40) (18) (40)	3.2	×	○
6	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{AgPd}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{AgPd}/\text{In}_2\text{O}_3$ (40) (15) (90) (15) (40)	2.1	×	○
7	$\text{ITO}/\text{AgPd}/\text{ITO}/\text{AgPd}/\text{ITO}$ (40) (15) (90) (15) (40)	2.1	×	○
8	$\text{GZO}/\text{AgPd}/\text{GZO}/\text{AgPd}/\text{GZO}$ (40) (15) (90) (15) (40)	1.8	○	×

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、耐湿性と耐薬品性を兼ね備えた、低抵抗の透明導電膜が提供できる。特に、 $3\Omega/\square$ 以下の低抵抗の透明導電膜も容易に作製できる。

【0029】本発明の透明導電膜は、液晶ディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディスプレイ用などの透明電極以外に、熱線遮断膜、電磁波遮蔽膜、防曇ガラス用透明発熱体等に好適である。

【図面の簡単な説明】

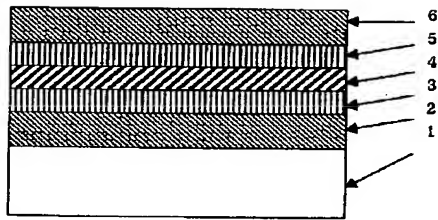
【図 1】本発明に係る金属膜を 1 層用いた透明導電膜の代表例の断面図。

【図 2】本発明に係る金属膜を 2 層用いた透明導電膜の代表例の断面図。

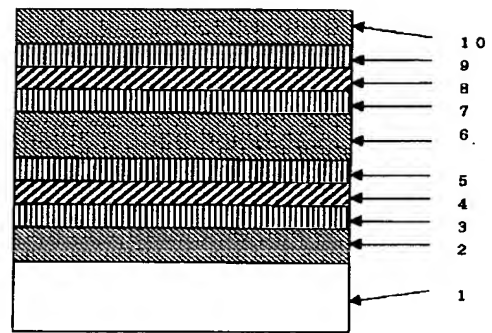
【符号の説明】

- 1：基体
- 2、6、10：酸化物膜
- 3、5、7、9：NiとZnとを含有する酸化物膜
- 4、8：金属膜

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 青嶋 有紀  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

this Page Blank (uspto)